

**New perylene carboximide derivs. - useful as fluorescent dyes**

Patent Number: DE3703495

Publication  
date:

1988-08-18

Inventor(s): LANGHALS HEINZ PROF DR (DE)

Applicant(s):: LANGHALS HEINZ DR (DE)

Requested  
Patent:

DE3703495

Application  
Number:

DE19873703495 19870205

Priority Number  
(s):

DE19873703495 19870205

IPC

Classification: C09B5/62 ; C09B67/54 ; C09K11/06 ; C08F2/48 ; H01S3/20 ;  
F21K2/06 ; G01T1/204 ; H01L31/04 ; H01L21/66 ; H01L29/28 ;  
H01J1/63 ; F21V9/16 ; G03G5/06

EC

Classification: C09B5/62, C09K11/06, G03C1/815C, G03G5/06D4B7,  
H01L31/055

Equivalents:

---

**Abstract**

---

(A) Perylene dyes of formula (I) are new: (a)  $X = Y = NR_1$ ;  $R_1 = CH(R)_2$ , 3-50C cycloalkyl (opt. 1-substd. by R) or  $C(R)_3$ ; R = 1-10C alkyl; (b) X = 2,5-di-t-butylphenylimino (X1); Y = O or  $NR_2$ ;  $R_2 = R_1$ , 1-20C alkyl, 2-hydroxyethyl or 2-methacryloylethyl.

(B) Mixts. of perylene dyes of formula (I:  $X=Y=NR_3$ ) are also new, where  $R_3$  are various aliphatic and/or alkylated aromatic gps.

USE - (I) are fluorescent dyes useful in dye lasers; as fluorescent labels for analytical assays; as general tracers; in scintillation counters, fluorescence solar collectors, fluorescence-activated displays, coloured liq. crystal displays and cold light sources; and as material defect detectors, photographic or electrographic materials, phosphors, semiconductors and marking materials.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

---



- ①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

# Offenlegungsschrift DE 37 03 495 A 1

②1 Aktenzeichen: P 37 03 495.2  
②2 Anmeldetag: 5. 2. 87  
④3 Offenlegungstag: 18. 8. 88

⑤1 Int. Cl. 4:  
**C 09 B 5/62**

C 09 B 67/54  
C 09 K 11/06  
C 08 F 2/48  
H 01 S 3/20  
F 21 K 2/06  
G 01 T 1/204  
H 01 L 31/04  
H 01 L 21/66  
H 01 L 29/28  
H 01 J 1/63  
F 21 V 9/16  
// G 03 G 5/06

DE 37 03 495 A 1

⑦1 Anmelder:  
Langhals, Heinz, Prof. Dr., 8012 Ottobrunn, DE

⑥2 Teil in: P 37 13 459.0

⑦2 Erfinder:  
gleich Anmelder

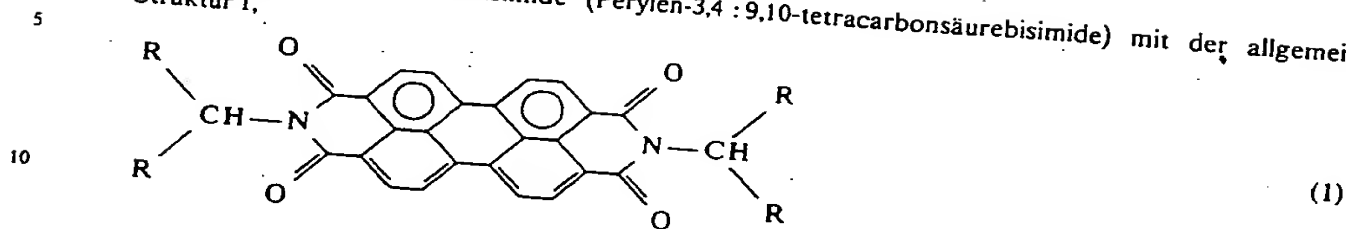
⑥4 Lichtechte, leichtlösliche Perylen-Fluoreszenzfarbstoffe

Die Darstellung und Verwendung von lichtechten, leichtlöslichen Perylen-Fluoreszenzfarbstoffen wird beschrieben.

DE 37 03 495 A 1

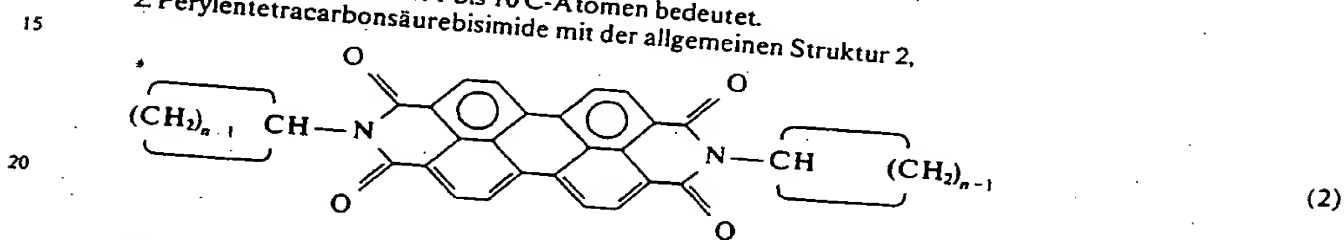
Patentansprüche

1. Perylentetracarbonsäurebisimide (Perylen-3,4 : 9,10-tetracarbonsäurebisimide) mit der allgemeinen Struktur 1,



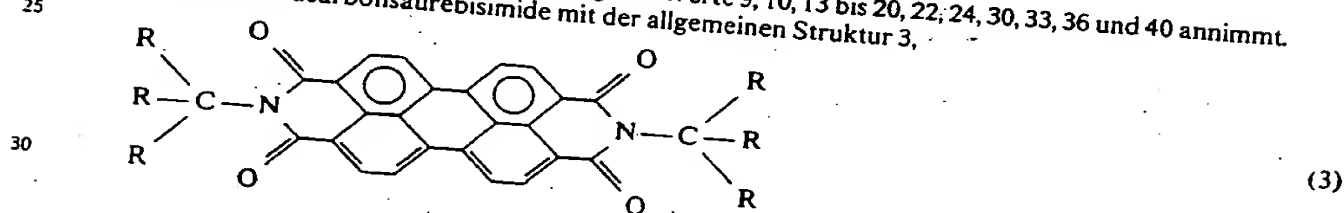
worin R ein Alkylrest mit 1 bis 10 C-Atomen bedeutet.

2. Perylentetracarbonsäurebisimide mit der allgemeinen Struktur 2,



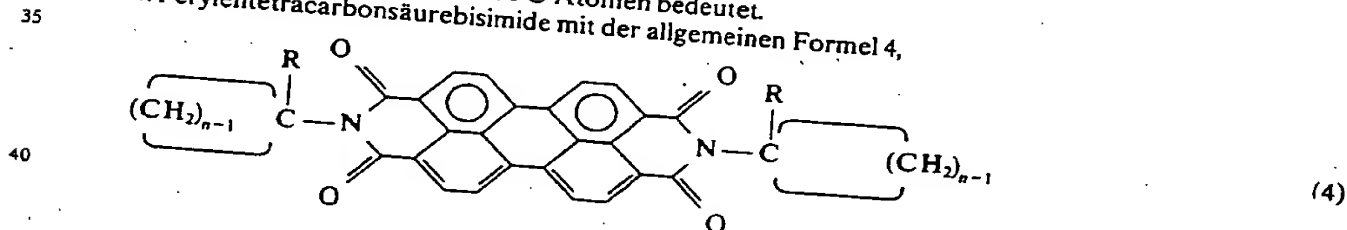
worin n die Werte 3 bis 50 und bevorzugt die Werte 9, 10, 13 bis 20, 22, 24, 30, 33, 36 und 40 annimmt.

3. Perylentetracarbonsäurebisimide mit der allgemeinen Struktur 3,



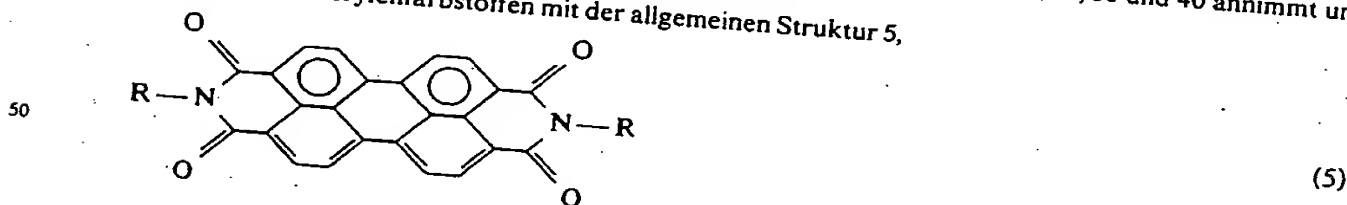
worin R ein Alkylrest mit 1 bis 10 C-Atomen bedeutet.

4. Perylentetracarbonsäurebisimide mit der allgemeinen Formel 4,



worin n die Werte 3 bis 50 und bevorzugt die Werte 9, 10, 13 bis 20, 22, 24, 30, 33, 36 und 40 annimmt und R ein Rest mit 1 bis 10 C-Atomen bedeutet.

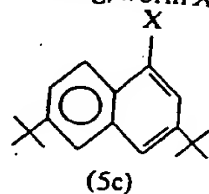
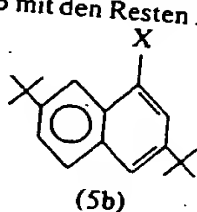
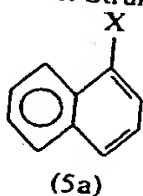
5. Gemisch von Perylenfarbstoffen mit der allgemeinen Struktur 5,

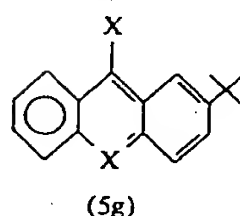
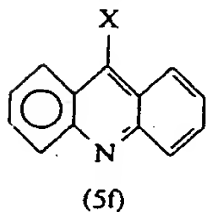
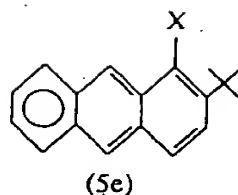
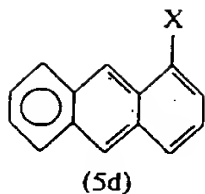


worin R eine Vielzahl von Resten verzweigter und unverzweigter Aliphaten und alkylierter Aromaten bedeutet, wobei die Komplexität des Gemisches von Bedeutung ist.

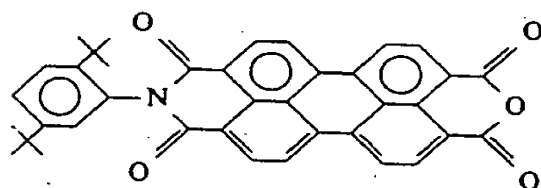
6. Perylenfarbstoffe mit der Struktur 5 mit den Resten R = 5a bis 5g, worin X die Verknüpfungsstelle zu den

Stickstoffen der Pery

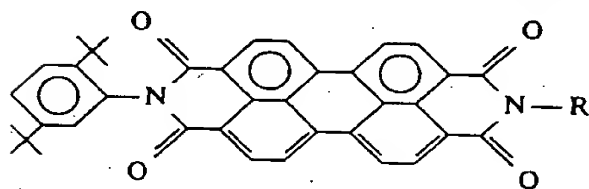




1,4-tetracarbonsäurebisimide bedeutet.  
7. Perylenfarbstoff mit der Struktur 6.



8. Perylenfarbstoffe mit der Struktur 7, worin R ein Alkylrest mit



1 bis 20 C-Atomen oder die unter Punkt 1 bis 4 genannten Substituenten der Stickstoffe bedeutet, oder worin R ein 2-Hydroxyethyl- oder ein 2-Methacryloylrest bedeutet.

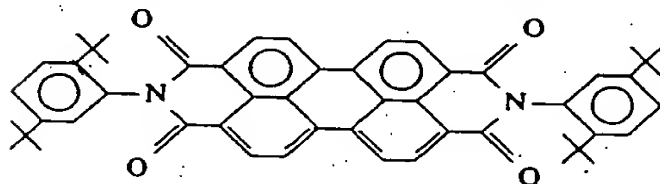
9. Perylenfarbstoffe der Struktur 7, worin R bei Tracer-Anwendungen eine Verknüpfungsstelle zu einem beliebigen Substrat bedeutet.

10. Verfahren zur Darstellung der Perylenfarbstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß Perylen-3,4 : 9,10-tetracarbonsäurebisimid mit einem entsprechenden primären Amin unter Verwendung von Chinolin und Zinkacetat bei Temperaturen von 100 bis 250°C, bevorzugt 180 bis 220°C, kondensiert wird.

11. Verfahren zur Darstellung der Perylenfarbstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß Perylen-3,4 : 9,10-tetracarbonsäurebisimid mit einem entsprechenden Amin unter Verwendung von Imidazol bei Temperaturen 90 bis 250°C, bevorzugt 130 bis 220°C kondensiert wird.

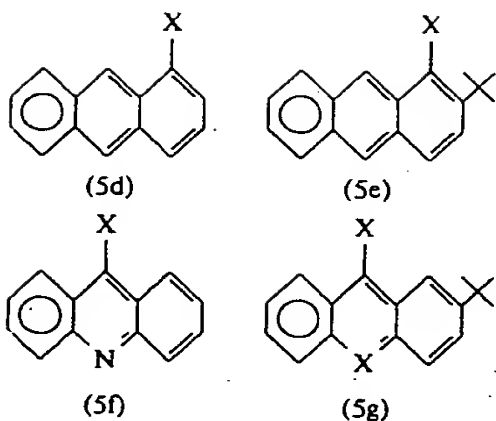
12. Verfahren, dadurch gekennzeichnet, daß für die Darstellung der Perylenfarbstoffe Perylen-3,4 : 9,10-tetracarbonsäurebisimid mit dem entsprechenden primären Amin unter Verwendung von Imidazol und Schwermetallsalzen, bevorzugt Zink- oder Bleisalzen, am meisten bevorzugt Zinkacetat, bei Temperaturen von 90 bis 250°C, bevorzugt 130 bis 220°C, kondensiert wird.

13. Verfahren, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung des Farbstoffs 6 das Bisimid 8 alkalisch partiell

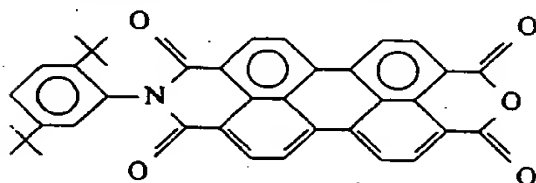


verseift wird.

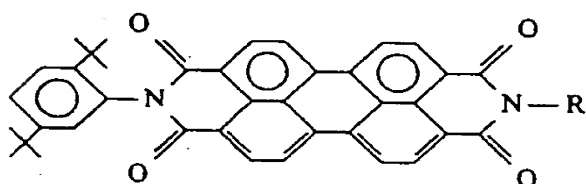
14. Verfahren, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung des Farbstoffs 6 der Farbstoff 9 mit 2,5-Di-tert-butyl



1,9-tetracarbonsäurebisimide bedeutet.  
7. Perylenfarbstoff mit der Struktur 6.



8. Perylenfarbstoffe mit der Struktur 7, worin R ein Alkylrest mit



1 bis 20 C-Atomen oder die unter Punkt 1 bis 4 genannten Substituenten der Stickstoffe bedeutet, oder worin R ein 2-Hydroxyethyl- oder ein 2-Methacrylrest bedeutet.

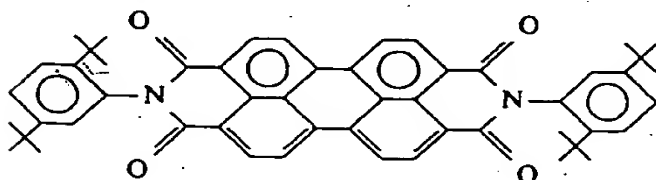
9. Perylenfarbstoffe der Struktur 7, worin R bei Tracer-Anwendungen eine Verknüpfungsstelle zu einem beliebigen Substrat bedeutet.

10. Verfahren zur Darstellung der Perylenfarbstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß Perylen-3,4 : 9,10-tetracarbonsäurebisanhydrid mit einem entsprechenden primären Amin unter Verwendung von Chinolin und Zinkacetat bei Temperaturen von 100 bis 250°C, bevorzugt 180 bis 220°C, kondensiert wird.

11. Verfahren zur Darstellung der Perylenfarbstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß Perylen-3,4 : 9,10-tetracarbonsäurebisanhydrid mit einem entsprechenden Amin unter Verwendung von Imidazol bei Temperaturen 90 bis 250°C, bevorzugt 130 bis 220°C kondensiert wird.

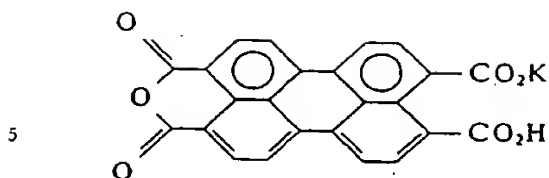
12. Verfahren, dadurch gekennzeichnet, daß für die Darstellung der Perylenfarbstoffe Perylen-3,4 : 9,10-tetracarbonsäurebisanhydrid mit dem entsprechenden primären Amin unter Verwendung von Imidazol und Schwermetallsalzen, bevorzugt Zink- oder Bleisalzen, am meisten bevorzugt Zinkacetat, bei Temperaturen von 90 bis 250°C, bevorzugt 130 bis 220°C, kondensiert wird.

13. Verfahren, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung des Farbstoffs 6 das Bisimid 8 alkalisch partiell



verseift wird.

14. Verfahren, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung des Farbstoffs 6 der Farbstoff 9 mit 2,5-Di-tert-butyl



(9)

anilin kondensiert wird.

15. Verfahren, dadurch gekennzeichnet, daß in Farbstoffe 1 bis 9 ein bis vier Chloratome eingeführt werden.
16. Verfahren, dadurch gekennzeichnet, daß zur Darstellung der Farbstoffe 7 der Farbstoff 6 mit einem primären Amin unter den Bedingungen von Nr. 10 bis 12 kondensiert wird.
17. Verfahren, dadurch gekennzeichnet, daß die Reindarstellung der Farbstoffe durch eine extractive Umkristallisation (vgl. H. Langhals, Chem. Ber. 118, 4641 (1986)) erfolgt.
18. Verwendung der Farbstoffe nach Anspruch 1 bis 9 in Farbstoff-Lasern.
19. Verwendung der Farbstoffe nach Anspruch 1 bis 9, in hochempfindlichen Nachweisverfahren auf der Basis der Fluoreszenz (siehe C. Aubert, J. Fünfschilling, I. Zschokke-Gränacher und H. Langhals, Z. Analyt. Chem. 320, 361 (1985)).
20. Verwendung der Farbstoffe nach Anspruch 1 bis 9 als Tracer bei biochemischen, medizinischen, geologischen, technischen und wissenschaftlichen Anwendungen.
21. Verwendung der Farbstoffe nach Anspruch 1 bis 9 in Szintillatoren.
22. Verwendung der Farbstoffe nach Anspruch 1 bis 9 in optischen Lichtsammelsystemen.
23. Verwendung der Farbstoffe nach Anspruch 1 bis 9 in Fluoreszenz-Solarkollektoren (siehe H. Langhals, Nachr. Chem. Tech. Lab. 28, 716 (1980)).
24. Verwendung der Farbstoffe nach Anspruch 1 bis 9 in fluoreszenz-aktivierten Displays (siehe W. Greubel und G. Baur, Elektronik 26, 6 (1977)).
25. Verwendung der Farbstoffe nach Anspruch 1 bis 9 in Kaltlichtquellen zur lichtinduzierten Polymerisation zur Darstellung von Kunststoffen.
26. Verwendung der Farbstoffe nach Anspruch 1 bis 9 zur Materialprüfung, z. B. bei der Herstellung von Halbleiterschaltungen.
27. Verwendung der Farbstoffe nach Anspruch 1 bis 9 zur Untersuchung von Mikrostrukturen von integrierten Halbleiterbauteilen.
28. Verwendung der Farbstoffe nach Anspruch 1 bis 9 als Photoleiter.
29. Verwendung der Farbstoffe nach Anspruch 1 bis 9 in Trockenkopiersystemen, Laserdruckern und anderen Aufzeichnungssystemen (Xerox-Verfahren).
30. Verwendung der Farbstoffe nach Anspruch 1 bis 9 in fotografischen Verfahren.
31. Verwendung der Farbstoffe nach Anspruch 1 bis 9 in Anzeige-, Beleuchtungs- oder Bildwandlersystemen, bei denen die Anregung durch Elektronen, Ionen oder UV-Strahlung erfolgt, z. B. in Braunschen Röhren oder in Leuchtstoffröhren.
32. Verwendung der Farbstoffe nach Anspruch 1 bis 9 als Teil einer integrierten Halbleiterschaltung, die Farbstoffe als solche oder in Verbindung mit anderen Halbleitern z. B. in Form einer Epitaxie.
33. Verwendung der Farbstoffe nach Anspruch 1 bis 9 in Chemilumineszenzsystemen, z. B. in Chemilumineszenz-Leuchtstäben, in Lumineszenzimmunessays oder anderen Lumineszenznachweisverfahren.

#### Beschreibung

Perylenfarbstoffe, die Perylen-3,4 : 9,10-tetracarbonsäurebisimide, sind seit langer Zeit als lichtechte Küpenfarbstoffe oder Pigmentfarbstoffe bekannt — siehe z. B. Indanthrenrot GG. In neuerer Zeit wurde aber erst bekannt, daß diese Farbstoffe außerdem ein erhebliches Fluoreszenzpotential besitzen (siehe z. B. H. Langhals, Chem. Ber. 118, 4641 (1986)). Die bis dahin für die Fluoreszenzanwendungen hinderliche Schwerlöslichkeit der Farbstoffe konnte durch die Einführung von tert-Butylgruppen überwunden werden. Der nach diesem Konzept entwickelte Farbstoff 8 (H. Langhals, Chem. Ber. 118, 4641 (1986)) ist als bester Kompromiß zwischen einer hohen Fluoreszenzquantenausbeute, einer großen Photostabilität, einer guten Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln und einer guten synthetischen Zugänglichkeit aufzufassen.

Der Farbstoff weist mit einer Fluoreszenzquantenausbeute von 99%, einem molaren Extinktionskoeffizient von 95 000 und einer überraschend hohen Lichteinheit sowie einer guten Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln geradezu erstaunliche Eigenschaften auf.

In der vorliegenden Arbeit geht es darum, diese ungewöhnlich guten Eigenschaften noch zu übertreffen.

Hier sind generell zwei Punkte bei Fluoreszenzfarbstoffen zu nennen, die möglichst Extremwerte annehmen sollen:

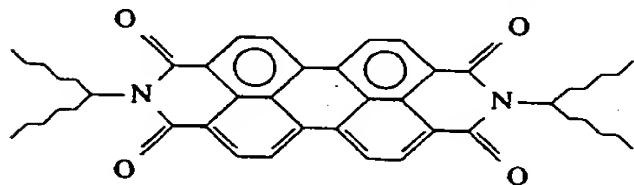
1. Die Photostabilität (Lichteinheit)
2. Die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln.

Punkt 2 wird insbesondere bei Anwendungen in Farbstoff-Lasern wichtig, da hier je nach Anwendungen zum Teil Extinktionen von über 10 bei einer Schichtdicke von 1 cm angestrebt werden.

Zu Punkt 1 wurde überraschenderweise gefunden, das Perylenfarbstoffe mit aliphatischen Resten an den Stickstoffen (R = Alkyl in Formel 5) eine noch höhere Photostabilität besitzen als Perylenfarbstoffe mit aromatischen Resten. Die in der Literatur bekannte Methode, die Löslichkeit von Farbstoffen durch das

Einführen von langkettigen n-Alkylresten zu erhöhen, versagte aber bei den Perylenfarbstoffen völlig. Selbst mit  $R = n$ -Dodecyl in 5 lag die Löslichkeit um etliche Zehnerpotenzen niedriger als die von 8. Außerdem verändert ein sukzessives Verlängern der Alkylkette die Löslichkeit nur unwesentlich, so daß auch bei erheblich längeren Ketten der erforderliche Fortschritt nicht zu erwarten steht.

Zum Erstaunen fand man jedoch, daß sekundäre Alkylreste, z. B. die synthetisch leicht zugänglichen Reste mit zwei gleichen, langkettigen Alkylgruppen, (5,  $R = \text{sec-Alkyl}$ ) die Löslichkeit der Farbstoffe noch wesentlich über die von 8 steigern können. Die Photostabilität der Farbstoffe ist höher als die von 8. Die für die Anwendung der Farbstoffe wichtigen UV/VIS-spektroskopischen Eigenschaften sind mit denen von 8 identisch. Mit länger werdenden Alkylketten in 1 steigt die Löslichkeit stetig — ein Maximum ist nach bisherigen Untersuchungen nicht abzusehen. Allerdings nimmt der relative Anteil des Chromophors am Gesamtmolekulargewicht bei länger werdenden Ketten immer mehr ab, so daß das Optimum für praktische Anwendungen beim Farbstoff mit zwei 6-Undecylresten, also dem Farbstoff 10 liegen dürfte.



(10)

Ein ähnliches, überraschendes Löslichkeitsverhalten wird bei den Cycloalkylresten, Farbstoffe 2, beobachtet, die bei Ringen größer als Cyclooctyl eine kontinuierliche Steigerung der Löslichkeit mit größer werdender Ringgröße zeigen. Beim Cyclopentadecylrest ist die Löslichkeit bereits für die meisten Anwendungen ausreichend groß. Aus synthetischen Gründen sind bestimmte Ringgrößen zu bevorzugen (siehe z. B. die Stroy-Synthese). Hier sind besonders Ringe zu nennen mit  $n = 15, 20, 22, 24, 30, 33, 36$  und  $40$ . Dies hat jedoch rein synthetische Gründe. Die UV/VIS-spektroskopischen Eigenschaften der für Anwendungen wichtigen Farbstoffe mit  $n$  größer 12 sind sehr ähnlich.

Die Farbstoffe 3 und 4 zeigen ein ähnliches Verhalten wie die Farbstoffe 1 bzw. 2. Die Ausbeuten bei der Synthese sind jedoch wesentlich geringer als die bei den letzteren. Hierdurch wird auch die Darstellung hochreiner Farbstoffe wesentlich aufwendiger, so daß für Fluoreszenzanwendungen die Farbstoffe 1 und 2 zu bevorzugen sind, die in sehr guten Ausbeuten in reiner Form synthetisch zugänglich sind.

Da die UV/VIS-Spektren der Perylenfarbstoffe 5 nur wenig von den Resten  $R$  abhängen, wurden Mischungen von Farbstoffen untersucht. Zum Erstaunen wurde gefunden, daß die Löslichkeit eines Farbstoffs nur wenig davon abhängt, ob ein zweiter Farbstoff zugesetzt wird. Die Löslichkeit in bezug auf den Perylenchromophor verhält sich damit annähernd additiv. Es wurde damit ein komplexes Gemisch aliphatischer und aromatischer primärer Amine zu dem entsprechenden Gemisch an Perylenfarbstoffen umgesetzt, das sich nun wie ein sehr leichtlöslicher Perylenfarbstoff verhält und entsprechend für praktische Anwendungen eingesetzt werden kann. Brauchbare Gemische an primären aliphatischen Aminen sind z. B. durch eine radikalische Chlorierung von langkettigen Kohlenwasserstoffen und anschließende Umsetzung mit Ammoniak darstellbar.

Die Perylenfarbstoffe zeigen drei starke Absorptionsbanden bei 526,5, 490 und 459 nm. Für Blitzlampen-Anregung in Farbstoff-Lasern wäre ein noch breiteres Absorptionsspektrum bei gleichem Fluoreszenzspektrum wünschenswert. Es wurden daher die Reste 5a bis 5h mit dem Perylenchromophor verknüpft und so erstmals bifluorophore Perylenfarbstoffe erhalten. Die tert-Butylgruppen waren erforderlich, um eine genügende Löslichkeit zu erreichen. Zum Erstaunen wurde gefunden, daß sich 1. die Absorptionsspektren der Teilchromophore additiv verhalten und damit die Farbstärke des Farbstoffs erhöht wird und 2. vollständige Energieübertragung vom Rest  $R$  auf den Perylenchromophor erfolgt, so daß das ursprüngliche Fluoreszenzspektrum der Perylenfarbstoffe erhalten bleibt, gleichgültig, bei welcher Wellenlänge angeregt wird.

Die beschriebenen Farbstoffe lassen sich als Tracer in hochempfindlichen analytischen Nachweisverfahren auf der Basis der Fluoreszenz einsetzen (siehe auch C. Aubert, J. Fünfschilling, I. Zschokke-Gränacher und H. Langhals, Z. Analyt. Chem. 320, 361 (1985)). Für Tracer-Anwendungen ist es außerdem wichtig, die Perylenfarbstoffe konvalent mit einem Substrat verknüpfen zu können. Hierfür ist der Farbstoff 6 ein wichtiges Zwischenprodukt, der einmal aus Farbstoff 8 durch eine partielle alkalische Hydrolyse oder aus Farbstoff 9 durch eine Kondensation mit 2,5-Di-tert-butylanilin erhalten werden kann. Dieses Zwischenprodukt läßt sich jeweils mit einer primären Aminogruppe eines Substrats kondensieren, und so wird ein kovalent gebundener Perylenfarbstoff erhalten. Als weitere Beispiele sind Farbstoffe mit  $R = 2$ -Hydroxyethyl und 2-(Methacryl)ethyl dargestellt worden, die sich über eine Veresterungsreaktion oder eine Polymerisationsreaktion verknüpfen lassen.

Die Darstellung hochreiner Fluoreszenzfarbstoffe ist für alle Fluoreszenzanwendungen wichtig, denn es müssen u. a. Fluoreszenzquencher entfernt werden. Die Reinigung der Farbstoffe stellte aber in der Vergangenheit ein erhebliches präparatives Problem dar, insbesondere bei der Darstellung größerer Mengen. Durch die erfolgreiche Anwendung der Methode der extraktiven Umkristallisation (siehe auch H. Langhals, Chem. Ber. 118, 4641 (1985)) konnte dieses Problem beseitigt werden, so daß die Farbstoffe nun nicht mehr in begrenzter Menge in hochreiner Form zur Verfügung stehen.

Die Synthese der Perylenfarbstoffe kann in an und für sich bekannter Weise durch eine Kondensation des Perylen-3,4 : 9,10-tetracarbonsäurebis-anhydrids mit dem entsprechenden primären Amin erfolgen, wobei als Medium Chinolin und Zinkacetat Verwendung finden. Verwendet man statt des Chinolins geschmolzenes Imidazol, so kann die Umsetzung bei niedrigeren Temperaturen vorgenommen werden. Statt der sonst üblichen 200 bis 220°C wird i. allgem. eine ausreichend hohe Reaktionsgeschwindigkeit bereits bei Temperaturen von



140°C erreicht. Dieses Medium hat außerdem den Vorteil, höhere Ausbeuten an Perylentetracarbonsäurebisimiden zu liefern als Chinolin. Außerdem müssen die zu kondensierenden Amine nicht mehr wie beim Chinolin im Überschuß eingesetzt werden, sondern es reichen bereits stöchiometrische Mengen aus, um eine quantitative Umsetzung zu erzielen. Besonders bewährt hat sich das Imidazol bei sterisch gehinderten Aminen z. B. bei der Darstellung des Farbstoffs 5e.

Die vorgestellten Farbstoffe weisen extreme Eigenschaften auf. Es ergeben sich dadurch breite Anwendungsmöglichkeiten, und es lassen sich mit den Farbstoffen in vielen Fällen technische Verbesserungen erreichen. Im einzelnen sind folgende Anwendungen zu nennen:

- 10 – Einsatz in Farbstoff-Lasern. Hier kommen die großen Photostabilitäten, die hohen Fluoreszenzquantenausbeuten und die guten Löslichkeiten zum Tragen. Der Betrieb der Farbstoff-Laser kann in bekannter Weise erfolgen.
- Einsatz in hochempfindlichen analytischen Nachweisverfahren (siehe C. Aubert, F. Fünfschilling, I. Zschokke-Gränacher und H. Langhals, Z. Analyt. Chem. 320, 361 (1985)) unter Verwendung der Fluoreszenz durch Laser-Anregung. Perylenfarbstoffe sind nach diesem Verfahren bei einer Verdünnung von  $10^{-13}$  mol/l und einer absoluten Menge von  $10^{-18}$  mol auf 5% genau quantitativ bestimmt worden. Der Einsatz der hier beschriebenen Farbstoffe ist auch für dieses Verfahren sehr vorteilhaft.
- 15 – Verwendung der Farbstoffe ganz allgemein als Tracer. Dies kann zum einen direkt durch einen Zusatz der Farbstoffe geschehen, die dann über das Fluoreszenzspektrum identifiziert und quantitativ bestimmt werden können. Es sind hier u. a. Anwendungen in der Geologie, in der Technik (z. B. bei der Produktionsüberwachung), in der Biochemie und Medizin (Ersatz von Radionukliden), in der analytischen Chemie und schließlich ganz allgemein in der Naturwissenschaft zu nennen. Vorteilhaft ist hier die große chemische Beständigkeit der Farbstoffe – sie überstehen z. B. konz. Schwefelsäure bei 100°C oder die Bedingungen der radikalischen Polymerisation – und die große Lichtehtheit, die ein Ausbleichen auch in verdünnten
- 20 – Lösungen nicht befürchten lassen.
- Verwendung der Farbstoffe in Szintillationszählern zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung energiereicher Strahlung (z. B. radioaktive Strahlung). Hier kommt neben den großen Fluoreszenzquantenausbeuten die große Beständigkeit der Farbstoffe zum Tragen. Die Perylenfarbstoffe haben bei einer energiedispersiven Analyse einen Elektronenstrom von 50  $\mu$ A bei 25 kV Beschleunigungsspannung auf 10 000  $\text{\AA}^2$  während drei Minuten ohne irgendein Anzeichen von Zersetzung überstanden. Andere organische Materialien, wie z. B. Cellulose, werden unter diesen Bedingungen rasch zerstört. Es ist daher eine besondere Langzeitstabilität solcher Szintillatorsysteme zu erwarten.
- 30 – Aufgrund der besonderen Eigenschaften der Farbstoffe lassen sie sich allgemein in Lichtsammelsystemen verwenden. Hier ist zum einen der Fluoreszenz-Solarkollektor zu nennen (siehe z. B. H. Langhals, Nachr. Chem. Tech. Lab. 28, 716 (1980)), zum anderen das fluoreszenzaktivierte Display (W. Greubel und G. Baur, Elektronik 26, 6 (1977)).
- 35 – Verwendung der Farbstoffe in Flüssigkristallen: farbige Flüssigkristallanzeigen.
- Die Farbstoffe lassen sich ebenfalls vorteilhaft in Kaltlichtquellen einsetzen, in denen infrarot-freie Fluoreszenzstrahlung verwendet wird. Diese Lichtstrahlung kann dann zur Aushärtung von Kunststoffen verwendet werden, bei der sich die Probe nicht aufheizen darf. Weitere Anwendungen solcher Kaltlichtquellen liegen in der Medizin und Zahnmedizin.
- 40 – Die Farbstoffe lassen sich bei der Materialprüfung bei der Herstellung von Halbleiterschaltungen verwenden, um z. B. in bekannter Weise Risse oder dgl. zu erkennen. Eine ähnliche Anwendung liegt in der Untersuchung von Mikrostrukturen von integrierten Halbleiterbauelementen.
- 45 – Einsatz der Farbstoffe als Photoleiter. Hiermit im Zusammenhang steht die Verwendung in Trockenkopierern, Laserdruckern und anderen Aufzeichnungssystemen (Xerox-Verfahren), sowie bei Videokameras, bei denen die Bilderzeugung oder Aufzeichnung auf der Photoleitung des verwendeten Materials beruht.
- Verwendung der Farbstoffe bei fotografischen Verfahren z. B. als Sensibilisatoren oder zur Bildentwicklung.
- 50 – Verwendung als Fluorophor in Beleuchtungs- und Anzeigeelementen, z. B. in Leuchtstoffröhren, in Braunschen Röhren und Fluoreszenzanzeigen.
- Verwendung als Halbleiter in integrierten Schaltungen, Anwendung der Epitaxie.
- Verwendung der Farbstoffe in passiven Anzeigeelementen für vielerlei Anzeige-, Hinweis- und Markierungszwecke, z. B. passive Anzeigeelemente, Hinweis- und Verkehrszeichen, wie Ampeln.

Die Farbstoffe werden vorzugsweise in einer Konzentration von 0,005 bis 0,5%, besonders bevorzugt in einer Konzentration von 0,01 bis 0,1% bezogen auf das Gewicht eines Trägers eingesetzt. Die Farbstoffe werden in einer Flüssigkeit oder in einem Festkörper gelöst, wobei, je nach Einsatzgebiet, verschiedene geometrische Formen in Frage kommen. Geeignete feste Medien, wie sie z. B. zum Sammeln von Licht in Verbindung mit Solarzellen und in passiven Anzeigeelementen eingesetzt werden, sind z. B. lichtdurchlässige optisch verwendbare Kunststoffe, wie Homo- und Copolymerisate der Acrylsäure und ihren Derivaten und der Methacrylsäure und ihren Derivaten oder Polycarbonate. Des weiteren können die Fluoreszenzfarbstoffe auch in einer Flüssigkeit angewendet werden, z. B. in einem Alkohol, Keton, Halogenkohlenwasserstoff, Ether, Ester, aromatischen oder aliphatischem Kohlenwasserstoff, Nitril, Amin, Nitroverbindungen oder in Gemischen derer. Bevorzugte Lösungsmittel sind beispielsweise Ethanol, Propanol, Methylethylketon, Methylisobutylketon, Aceton, Cyclohexanon, Essigsäureethylester, Essigsäurebutylester, Toluol, Xylol, Chloroform, Perchlorethylen, Glykolmonomethylether, 1,1,1-Trichlorethan etc.

## Beschreibung der Synthesen:

Perylenfarbstoffe können nach folgender allgemeinen Vorschrift dargestellt werden:

## 3,4 : 9,10-Perylenbis-(dicarboximid)e Methode A

1,0 g (2,5 mmol) Perylen-3,4 : 9,10-tetracarbonsäurebisanhydrid werden mit 10 mmol des betreffenden Amins und 350 mg Zinkacetat vermengt. Nach Zugabe von 5 ml frisch destilliertem Chinolin wird die Mischung 4 h unter N<sub>2</sub>-Schutzatmosphäre auf 220°C unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit 5 ml Wasser und 80 ml Ethanol versetzt, und dann mindestens 4 h stehengelassen. Der ausgefallene Feststoff wird über eine D4-Glasfritte abgesaugt und mit Ethanol gewaschen. Nach dem Trocknen wird mit Toluol extraktiv (H. Langhals, Chem. Ber. 118, 4641 (1985)) umkristallisiert.

Ausbeuten und Elementaranalysen s. Tab. 1.

IR(KBr): 1709(s), 1672(s) (CONRCO) cm<sup>-1</sup>  
 UV/VIS(CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{max}(e) = 526.5(96300), 490(58200), 459(21300), 432\text{ nm}(6200)$

## 3,4 : 9,10-Perylbis-(dicarboximid)e Methode B

1,0 g (2,5 mmol) Perylen-3,4 : 9,10-tetracarbonsäurebisanhydrid werden mit 5 mmol des betreffenden Amins und 350 mg Zinkacetat sowie 5 g Imidazol unter N<sub>2</sub>-Schutzatmosphäre auf 180°C 4 h erhitzt und dann wie bei Methode A beschrieben aufgearbeitet. Die Reaktionstemperatur kann bei Methode B in weiten Grenzen verändert werden.

Tab. 1: Ausbeuten, physikalische Daten und Elementaranalysen der Perylenfarbstoffe

5	N,N'-Bis( ... )-3,4,9,10-perylenbis(dicarboximid)	Ausb. <sup>a)</sup> (%)	R <sub>F</sub> <sup>b)</sup>	Summenformel (Molmasse)	Elementaranalyse		
					C	H	N
	... 1-dodecyl ...	80	0.33	C <sub>44</sub> H <sub>34</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (727.0)	Ber. 79.30 Gef. 79.33	8.40 8.10	3.85 3.84
	10 ... cyclopropyl ...	22	0.06	C <sub>36</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (470.5)	Ber. 76.59 Gef. 76.40	3.86 3.95	5.95 5.70
	... cyclobutyl ...	84	0.27	C <sub>32</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (498.5)	Ber. 77.10 Gef. 77.01	4.45 4.67	5.62 5.34
	15 ... cyclopentyl ...	58	0.43	C <sub>34</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (526.6)	Ber. 77.55 Gef. 77.47	4.98 5.07	5.32 5.37
	... cyclohexyl ...	44	0.51	C <sub>36</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (554.7)	Ber. 77.96 Gef. 77.83	5.47 5.46	5.50 5.01
	20 ... cycloheptyl ...	88	0.52	C <sub>38</sub> H <sub>34</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (582.7)	Ber. 78.33 Gef. 78.36	5.88 5.81	4.81 4.74
	... cyclooctyl ...	53	0.53	C <sub>40</sub> H <sub>38</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (610.8)	Ber. 78.66 Gef. 78.60	6.27 6.34	4.59 4.67
	25 ... cyclononyl ...	66	0.57	C <sub>42</sub> H <sub>42</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (638.8)	Ber. 78.97 Gef. 79.14	6.63 6.69	4.39 4.13
	... cyclodecyl ...	40	0.63	C <sub>44</sub> H <sub>46</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (666.9)	Ber. 79.25 Gef. 79.22	6.95 6.85	4.20 4.25
	30 ... cycloundecyl ...	50	0.64	C <sub>46</sub> H <sub>50</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (694.9)	Ber. 79.51 Gef. 79.22	7.25 7.07	4.03 4.13
	35 ... cyclododecyl ...	45	0.73	C <sub>48</sub> H <sub>54</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (723.0)	Ber. 79.47 Gef. 79.52	7.53 7.41	3.87 3.97
	... cyclotridecyl ...	80	0.44	C <sub>50</sub> H <sub>58</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (751.0)	Ber. 79.96 Gef. 79.76	7.78 7.59	3.73 3.55
	40 ... cyclotetradecyl ...	80	0.48	C <sub>52</sub> H <sub>62</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (779.1)	Ber. 80.17 Gef. 80.36	8.02 8.05	3.60 3.73
	... cyclopentadecyl ...	80	0.50	C <sub>54</sub> H <sub>66</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (807.13)	Ber. 80.36 Gef. 80.30	8.24 8.15	3.47 3.69
	45 ... 2-propyl ...		0.13		Ber. Gef.		
	... 3-pentyl ...	80	0.27	C <sub>34</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (530.6)	Ber. 76.96 Gef. 77.21	5.70 5.68	5.28
	50 ... 4-heptyl ...	80	0.41	C <sub>38</sub> H <sub>38</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (586.7)	Ber. 77.79 Gef. 77.67	6.53 6.31	4.77 4.64
	... 5-nonyl ...	80 <sup>c)</sup>	0.50	C <sub>42</sub> H <sub>46</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (642.8)	Ber. 78.47 Gef. 78.58	7.21 7.13	4.36 4.18
	55 ... 6-undecyl ...	80 <sup>d)</sup>	0.58	C <sub>46</sub> H <sub>54</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (698.9)	Ber. 79.05 Gef. 78.50	7.79 7.66	4.01 4.08
	... 7-tridecyl ...	80 <sup>e)</sup>	0.61	C <sub>50</sub> H <sub>62</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (755.05)	Ber. 79.54 Gef. 79.67	8.28 8.36	3.71 3.81
	60 ... 1-naphthyl ...	5	0.16	C <sub>44</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (642.8)	Ber. 82.23 Gef. 82.13	3.45 3.51	4.36 4.42
	... 1-(3,6-di-tert-butyl-naphthyl) ...	36	0.47	C <sub>60</sub> H <sub>34</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (867.1)	Ber. 83.11 Gef. 83.23	6.28 6.27	3.23 3.12
	65 ... 1-(3,7-di-tert-butyl-naphthyl) ...	37	0.92	C <sub>60</sub> H <sub>34</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (867.1)	Ber. 83.11 Gef. 83.23	6.28 6.39	3.23 3.25

N,N'-Bis(...) ...)-3,4:9,10-perylenbis(dicarboximid)	Ausb. <sup>a)</sup> (%)	R <sub>F</sub> <sup>b)</sup>	Summenformel (Molmasse)	Elementaranalyse		
				C	H	N
... 1-anthryl ...	2		C <sub>32</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (742.8)	Ber. 84.08 Gef. 83.86	3.53 3.65	3.77 3.88
... 1-(2-tert-butylanthryl) ...	2	0.42	C <sub>60</sub> H <sub>40</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (855.0)	Ber. 84.29 Gef. 84.38	4.95 5.12	3.28 3.30
... 9-acridinyl ...	9	0.60 <sup>c)</sup>	C <sub>30</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (744.8)	Ber. 80.64 Gef. 80.39	3.25 3.51	7.52 7.54
... 9-(2-tert-butylacridinyl) ...	44	0.76 <sup>d)</sup>	C <sub>38</sub> H <sub>40</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (857.0)	Ber. 81.29 Gef. 80.31	4.70 4.46	6.54 6.26

<sup>a)</sup> Isolierte Ausbeuten an analysenreiner Substanz.

<sup>b)</sup> Chloroform/Kieselgel.

<sup>c)</sup> 1,2-Dichlorethan.

<sup>d)</sup> Ethanol.

<sup>e)</sup> Schmp. 268° C.

<sup>f)</sup> Schmp. 184–184° C.

<sup>g)</sup> Schmp. 157–158° C.